ÜBER

BENZOËSÄUREESTER DER KOHLENHYDRATE,

DES GLYKOSAMINS UND EINIGER GLYKOSIDE.

INAUGURAL-DISSERTATION

VERFASST UND DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT

DER

FRIEDRICH-ALEXANDER-UNIVERSITÄT

ZU

ERLANGEN

ZUR ERLANGUNG DER DOCTORWÜRDE

VORGELEGT VON

LUDWIG KUENY
AUS COLMAR IM ELSASS.

STRASSBURG
VERLAG VON KARL J. TRÜBNER
1890.

Seinen theuren Eltern

aus

Liebe und Dankbarkeit

gewidmet

vom

Verfasser.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41545817_0019

Erster Theil.

Ueber Benzoësäureester der Kohlenhydrate.

Von den Estern der Kohlenhydrate sind zuerst mehrere Verbindungen der Cellulose mit Salpetersäure bekannt geworden, welche bald nach ihrer Entdeckung als Schiessbaumwolle, und bei der Bereitung des Collodiums Verwendung gefunden haben.

Von den Schwefelsäureestern der Kohlenhydrate sind nur einige Estersäuren bekannt, welche wie alle Aetherschwefelsäuren leicht verseifbar sind.

Ester der Kohlenhydrate mit organischen Säuren sind von Schützenberger und Naudin[1]), Berthelot[2]) u. A. dargestellt und untersucht worden. — Von den meisten Kohlenhydraten kennt man Ester mit der Essigsäure, und der Benzoësäure. Ausserdem sind auch Ester einzelner Zuckerarten mit höheren Fettsäuren, z. B. der Buttersäure (Berthelot loc. cit.), mit der Stearinsäure (loc. cit.), und ferner auch mit der Weinsäure[3]) beschrieben worden.

---

[1]) Bulletin de la société chimique de Paris, 12, p. 204.

[2]) Annales de chimie et de de physique [3], 60, p. 96, 103; Chimie organique synthétique, 2, p. 295.

[3]) Berthelot, Chimie org. synth., 2, p. 295; Annales de chimie et de phys. [3], 54, p. 78.

Von Traubenzucker sind auch einige gemischte Ester dargestellt. Besonders wichtig ist die hierher gehörende Acetochlorhydrose[1]) $C_6H_7(CH_3CO)_4O_5Cl$, welche insofern von grosser Bedeutung war, als sie dazu diente, durch Zusammenbringen mit Kaliumsalicylaldehyd, eine synthetische Darstellung von Helicin zu liefern. — Aus Acetochlorhydrose wurde durch Einwirkung von kalter rauchender Salpetersäure die Acetonitrose[2]) $C_6H_7(CH_3CO)_4O_5NO_3$ gebildet.

Bis in die neueste Zeit waren diese beiden gemischten Ester des Traubenzuckers die einzelnen Beispiele von Estern dieses Kohlenhydrates, in welchen alle Hydroxylgruppen esterificirt sind. Erst vor Kurzem gelang es E. Erwig und Königs[3]), das Pentacetat des Traubenzuckers als eine gut krystallisirende Substanz in reinem Zustande darzustellen.

Die meisten der bis jetzt bekannten Ester der Kohlenhydrate stellen weisse, amorphe Massen dar. Einige sind pulverig, andere gummiartig; sehr wenige zeigen gute Krystallisation. — In den meisten Fällen auch entstehen bei der Darstellung genannter Ester, nicht einheitliche Substanzen, wohl aber Gemenge von verschiedenen Estern, deren Trennung immer sehr schwierig, meistentheils aber unmöglich war.

Diese Schwierigkeit, reine Verbindungen zu gewinnen, wird noch vergrössert, wenn man, wie es früher meistens geschah, bei der Darstellung der Ester hohe Temperaturen anwendet, weil hierbei Veränderungen der Kohlenhydrate selbst, durch Wasserabspaltung, noch früher eintreten können, als die Esterbildung zu Stande kommt.

Vor einiger Zeit hat Baumann[4]) eine sehr bequeme Methode zur Bildung von Benzoësäureestern beschrieben, bei welcher die Darstellung von Benzoaten mehrwerthiger Alkohole bei gewöhnlicher Temperatur und in verdünnten wässrigen Lösungen erfolgt. Dieselbe besteht darin, dass man Lösungen

[1]) Colley, Zeit. für Chemie, 1870, S. 250; Michael, American chem. Journ., 1, p. 306.

[2]) Colley, Jahresber. über die Fortschr. der Chem., 1873, S. 833.

[3]) Ber. der deutsch. chem. Ges., 21, S. 1464.

[4]) Ber. der deutsch. chem. Ges., 19, S. 3220.

der Kohlenhydrate mit Benzoylchlorid und einer entsprechenden Menge von Natronlauge schüttelt. Dabei tritt immer eine grössere Zahl von Benzoylgruppen in das Molecül der Kohlenhydrate ein. Auch hierbei entstehen immer Gemenge mehrerer Ester. Indessen war zu erwarten, dass bei dieser Art der Darstellung ebenso wie die Reindarstellung des 4-Benzoylglykosamins[1]), auch die Isolirung anderer Ester von Kohlenhydraten gelingen würde. Auf Veranlassung des Herrn Prof. Baumann habe ich es unternommen, nach der obengenannten Methode, Ester von Kohlenhydraten, von Glykosamin und dem ihm entsprechenden Zucker, und endlich von einigen Glykosiden darzustellen. Dabei sind mehr oder weniger gut krystallisirte Ester verschiedener Zusammensetzung von den genannten Substanzen erhalten worden.

Kurz vor dem Abschlusse meiner Arbeit erschien eine Publikation von Skraup[2]), welche denselben Gegenstand, wenn auch nicht so weit als meine Versuche, welche vor $1^1/_2$ Jahren begonnen wurden, verfolgt hat. Skraup suchte bei einer Anzahl von Alkoholen, Phenolen und Zuckerarten zu ermitteln, wie viele Benzoylgruppen bei der angewendeten Methode der Benzoylirung in das Molecül der einzelnen Verbindungen eintreten, und fand, dass immer eine grössere Zahl von Benzoylgruppen eintritt, in einzelnen Fällen eine vollständige Benzoylirung erfolgt.

Die im Folgenden zu beschreibenden Versuche verfolgten ausser der Feststellung der Zusammensetzung der dargestellten Körper auch die Bedingungen, von welchen, bei genannter Methode, die Zusammensetzung der Produkte abhängig ist.

Da wo die Untersuchung derselben zu Substanzen führte, welche Skraup schon beschrieben hat, sind die Resultate nur soweit erwähnt, als sie eine Ergänzung der von Skraup gemachten Mittheilungen bilden.

---

[1]) Im Folgenden soll, der Einfachheit wegen, die vorgesetzte Zahl anzeigen, wie viel Benzoylgruppen in das Molecül des Körpers eingetreten sind. So bedeutet hier 4 Benzoylglykosamin das Tetrabenzoat.

[2]) Sitzungsberichte der k. Akad. d. Wiss., Wien, Naturw. Classe, 98, IIb, Mai 1889, S. 438.

Benzoësäureester des Traubenzuckers.

Berthelot[1]) hat beim Erhitzen von Traubenzucker und Benzoësäure auf 100° eine in Wasser schwer lösliche, dickflüssige Substanz gewonnen, welche nach ihrer procentischen Zusammensetzung einem Dibenzoat des Traubenzuckers entsprach, aber jedenfalls keine reine Substanz darstellte, sondern ein Gemenge, wie die meisten von Berthelot beschriebenen Ester der Kohlehydrate.

Baumann[2]) erhielt ein Gemenge[3]) von Benzoësäureestern, als er Lösungen von Traubenzucker mit Natronlauge und Benzoylchlorid schüttelte, und ermittelte, dass das gebildete Estergemenge eine Zusammensetzung besitzt, welche derjenigen eines 4-Benzoats von Traubenzucker nahe kommt. Baumann hat jenes Estergemenge nicht zu trennen versucht. Neuerdings hat Skraup[4]) gefunden, dass der grössere Theil desselben aus Glykosepentabenzoat, welches er durch sehr oft wiederholtes Umkrystallisiren aus Weingeist und Eisessig reinigte, besteht. Dieses 5-Benzoat des Traubenzuckers bildet nach Skraup eine krystallinische Substanz, welche bei 179° schmilzt. Skraup hat den Schmelzpunkt erst nach siebzehnmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol constant erhalten, während beim Krystallisiren aus Eisessig dieser Grad von Reinheit schon früher erreicht wurde.

Skraup ist zu dem Schlusse gelangt, dass, bei der Benzoylirung des Traubenzuckers, vorzugsweise das 5-Benzoat gebildet werde. Dieser Schluss trifft, wie ich gefunden habe, nur zu, wenn sehr verdünnte Lösungen des Traubenzuckers zur Benzoylirung gelangen. Unter diesen Umständen ist auch die Ausbeute relativ am günstigsten.

Die nach Baumann's Methode gebildeten Benzoësäureester des Traubenzuckers finden neuerdings, wegen ihrer

---

[1]) Annales de chimie et de physique [3], 60, p. 100.

[2]) Ber. der deutsch. chem. Ges., 19, S. 3220.

[3]) Baumann hat also nicht die 4-Benzoyldextrose beschrieben, wie es Skraup angibt, sondern ein Gemenge verschieden benzoylirter Dextrosen.

[4]) Loco citato.

völligen Unlöslichkeit in Wasser, Verwendung zur Abscheidung und beim Nachweis des Traubenzuckers im Harn und anderen Flüssigkeiten[1]).

Schon aus diesem Grunde ist es von besonderer Wichtigkeit, die Zusammensetzung dieses Gemenges, und die Bedingungen, von welchen diese abhängig ist, genauer kennen zu lernen.

Bei der Darstellung der Benzoësäureester des Traubenzuckers verfuhr ich zunächst in der Art, dass eine sehr verdünnte Traubenzuckerlösung (0,5%) angewendet wurde:

5 gr. reinen Traubenzuckers wurden in wenig Wasser gelöst, und mit 40 gr. Benzoylchlorid und 300 gr. 10% Natronlauge versetzt. Das Ganze wurde dann auf 1 Liter mit Wasser verdünnt, und unter guter Abkühlung geschüttelt, bis der Geruch nach Benzoylchlorid vollständig verschwunden war. Das Schütteln dauert zwischen einer Viertel- und einer halben Stunde. Bei diesem Vorgange bildet sich eine amorphe, zunächst dickflüssige Substanz. Bei längerem Stehen wird sie allmälig consistenter, und nach ungefähr zweistündiger Berührung mit Wasser wird sie fest. Diese Masse wurde nun im Mörser zerrieben, mit verdünnter Natronlauge ausgewaschen, um die etwa eingeschlossene Benzoësäure zu entfernen, und mit Wasser nachgespült. — Die nun vorhandene Substanz ist sehr leicht in Alkohol, Aether, Benzol, Ligroïn, Eisessig, Aceton und Chloroform löslich. Sie stellt offenbar ein Gemenge verschiedener Benzoësäureester der Glykose dar, welches durch Behandlung mit Alkohol getrennt wurde. In frisch bereitetem Zustande ist das Produkt in Weingeist leicht löslich. Nach einiger Zeit werden aus dieser Lösung Abscheidungen eines in Alkohol schwer löslichen Produktes gebildet, welche folgende Zusammensetzung besitzen:

1. 0,1815 gr. der Substanz gaben:
   0,4586 gr. CO_2 = 68,87% C,
   0,0765 gr. H_2O = 4,68% H.

---

[1]) Wedenski, Zeitschr. f. phys. Chemie, 13, S. 122; v. Udránszky und Baumann, Ber. d. deutsch. chem. Ges., 21, S. 2744, 2938.

2. 0,1859 gr. gaben:
0,4658 gr. CO_2 = 68,33 % C,
0,0792 gr. H_2O = 4,79 % H.
3. 0,1370 gr. gaben:
0,3471 gr. CO_2 = 69,09 % C,
0,0623 gr. H_2O = 4,90 % H.

Berechnet für

$C_6H_9(C_7H_5O)_3O_6$:			$C_6H_8(C_7H_5O)_4O_6$:			$C_6H_7(C_7H_5O)_5O_6$:		
C_{27}	324	65,85	C_{34}	408	68,45	C_{41}	492	70,28
H_{24}	24	4,88	H_{28}	28	4,69	H_{32}	32	4,57
O_9	144	29,27	O_{10}	160	26,85	O_{11}	176	25,15
	492	100,00		596	99,99		700	100,00

Gefunden:

1.	2.	3.
68,87	68,33	69,09
4,68	4,79	4,90

Nach diesen Analysen würde allerdings die nun vorhandene Substanz am besten mit einer 4-Benzoyldextrose übereinstimmen. Da sie jedoch keinen scharfen Schmelzpunkt (120°—170°) besitzt, so lässt sich von vornherein annehmen, dass genannter Körper ein Gemenge verschieden benzoylirter Dextrosen darstellt, wie es auch Baumann bemerkte. Es wurde nun zur vollständigen Reindarstellung der Benzoyltraubenzucker mehrere Male aus Alkohol umkrystallisirt; und die dann vorgenommenen Elementaranalysen ergaben folgende Resultate:

a) Nach zweimaliger Umkrystallisation aus Alkohol:

1. Angewandte Substanz: 0, 2259 gr.
Gefunden: 0,5773 gr. CO_2 = 69,69 % C,
0,0963 gr. H_2O = 4,73 % H.
2. 0,1853 gr. Substanz gaben:
0,4742 gr. CO_2 = 69,79 % C,
0,0779 gr. H_2O = 4,67 % H.

b) Nach viermaliger Umkrystallisation aus Alkohol:

3. 0,2031 gr. Substanz gaben:
0,5222 gr. CO_2 = 70,03 % C,
0,0965 gr. H_2O = 5,27 % H.
4. 0,2201 gr. Substanz gaben:
0,5667 gr. CO_2 = 70,03 % C,
0,0975 gr. H_2O = 4,96 % H.

Berechnet für						Gefunden:			
						a)		b)	
$C_6H_8(C_7H_5O)_4O_6$:			$C_6H_7(C_7H_5O)_5O_6$:			1.	2.	3.	4.
C_{34}	408	68,45	C_{41}	492	70,28	69,69	69,79	70,03	70,03
H_{28}	28	4,69	H_{32}	32	4,57	4,73	4,67	5,27	4,96
O_{10}	160	26,86	O_{11}	176	25,15				
	596	100,00		700	100,00				

Die Zusammensetzung des zuletzt analysirten Produktes, das deutlich krystallinisch geworden ist, kommt dem 5-Benzoat schon nahe.

Die geschilderte Art der Trennung des Estergemenges hat auch Skraup schon angewendet, welcher ausserdem auch den Eisessig als Lösungsmittel benutzte. Auch Skraup fand, dass hierbei die Reinigung des 5-Benzoats sehr langsam erfolgt.

Eine bessere Methode zur Reinigung des Gemenges der Benzoylverbindungen besteht darin, dass man das frisch dargestellte Estergemenge in wenig Aether löst, und die filtrirte Lösung stehen lässt. Es sei nebenbei bemerkt, dass dieses Lösen in Aether nur dann gelingt, wenn das Estergemenge nicht zu lange Zeit mit natronlaugehaltigem Wasser in Berührung geblieben ist. — Nach einiger Zeit, etwa nach 2 Tagen, krystallisiren blumenkohlartige Massen aus, welche in Aether von nun an unlöslich sind, und in Alkohol dieselbe geringe Löslichkeit zeigen, wie die oben geschilderte 5-Benzoyldextrose. — Werden nun diese blumenkohlartigen Massen mit Aether und Alkohol ausgewaschen, sorgfältig getrocknet, und der Analyse unterworfen, so erweisen sie sich schon als nahezu reines 5-Benzoat des Traubenzuckers:

1. 0,1823 gr. Substanz gaben:
   0,4635 gr. CO_2 = 69,34 % C,
   0,0731 gr. H_2O = 4,45 % H.
2. 0,2021 gr. Substanz gaben:
   0,5137 gr. CO_2 = 69,32 % C,
   0,0812 gr. H_2O = 4,42 % H.

Berechnet für			Gefunden:	
$C_6H_7(C_7H_5O)_5O_6$:			1.	2.
C_{41}	492	70,28	69,34	69,32
H_{32}	32	4,57	4,45	4,42
O_{11}	176	25,15		
	700	100,00		

Diese mit Aether gereinigte Substanz beginnt bei 150° zu schmelzen, und ist bei 160—162° vollkommen flüssig.

Am leichtesten aber erhält man reines Pentabenzoat durch Behandlung des Esters mit Essigsäureanhydrid. Zu diesem Zwecke wurden, in eine gut trockene Röhre eingeschlossen, 4 gr. des einmal aus Alkohol umkrystallisirten 5-Benzoyltraubenzuckers mit einer überschüssigen Menge von Essigsäureanhydrid im Chlorcalciumbad auf 112° erwärmt. — Nach kurzer Zeit löst sich das Benzoat im Essigsäureanhydrid zu einer klaren Flüssigkeit auf. Das Erwärmen wurde 6 Stunden lang fortgesetzt. Sofort beim Erkalten erstarrt die Lösung zu einer in schönen feinen Nadeln krystallisirenden Substanz. Die erhaltenen Krystalle werden an der Saugpumpe rasch filtrirt, mit Eisessig gut ausgewaschen, mit Wasser nachgespült, und dann im luftverdünnten Raume über Schwefelsäure einige Tage lang getrocknet. Der Geruch nach Essigsäure bleibt sehr lange haften. Im trockenen Zustande stellt der erhaltene Körper feine farblose Nadeln dar. Dieselben sind in Eisessig ziemlich leicht löslich, lösen sich aber äusserst schwer in Alkohol auf, aus welchem Lösungsmittel nicht wieder die schönen Nadeln auskrystallisiren, sondern in sehr feinen mikroskopischen Kryställchen, die meist zu Kugeln vereinigt sind, welche bei 179° schmelzen.

Das Essigsäureanhydrid ist das einzige Lösungsmittel, aus welchem gut ausgebildete Krystalle erhalten werden können.

Die Elementaranalysen dieser Substanz ergaben folgende Zahlen:

1. Analyse der aus Essigsäureanhydrid erhaltenen Krystalle. 0,2646 gr. Substanz gaben:
   0,6849 gr. CO_2 = 70,58% C,
   0,1231 gr. H_2O = 5,17% H.
2. Analyse der zuletzt wieder aus Alkohol umkrystallisirten Substanz. 0,1671 gr. gaben:
   0,4316 gr. CO_2 = 70,44% C,
   0,0804 gr. H_2O = 5,34% H.
3. 0,1983 gr. gaben:
   0,5069 gr. CO_2 = 69,71% C,
   0,0958 gr. H_2O = 5,36% H.

4. 0,1675 gr. gaben:

0,4315 gr. CO_2 = 70,26 % C,
0,0726 gr. H_2O = 4,81 % H.

Berechnet für $C_6H_7(C_6H_5CO)_5O_6$:			Gefunden:			
			1.	2.	3.	4.
C_{41}	492	70,28	70,58	70,44	69,71	70,26
H_{32}	32	4,57	5,17	5,34	5,36	4,81
O_{11}	176	25,15				
	700	100,00				

Einfluss der Concentration der Zuckerlösung bei der Benzoylirung auf die Zusammensetzung des Estergemenges.

Im Hinblick auf die Möglichkeit, dass die verschiedenen Kohlehydrate — was inzwischen durch Skraup weiter festgestellt worden ist — bei der Benzoylirung sich verschieden verhalten können, war es von Interesse, zu ermitteln, ob aus einem und demselben Kohlehydrat immer dasselbe Estergemenge erzielt wird. Hierbei konnten von wesentlichem Einfluss die Unterschiede in der Concentration der Lösung sein.

Der Versuch zeigte, dass ein solcher Einfluss wirklich besteht, dass aber bei Anwendung starker Verdünnungen aus Traubenzucker immer ein Estergemenge von derselben Zusammensetzung gebildet wird, welche einem 4-Benzoat der Dextrose sehr nahe kommt.

Diese Thatsache ist von Bedeutung, wie später erörtert werden soll, auch für die Unterscheidung einzelner Kohlehydrate von einander.

20 gr. Dextrose wurden in 200 cbcm. Wasser gelöst, mit 100 gr. Benzoylchlorid und 700 cbcm. Natronlauge von 11 % geschüttelt. Das Reaktionsprodukt wurde, nachdem es fest geworden war, mit Natronlauge zerrieben und völlig ausgewaschen, und nach dem Trocknen im Vacuum analysirt:

1. 0,1684 gr. Substanz gaben:

0,4119 gr. CO_2 = 66,70 % C,
0,0765 gr. H_2O = 5,04 % H.

2. 0,2090 gr. Substanz gaben:

0,5117 gr. CO_2 = 66,72 % C,
0,0965 gr. H_2O = 5,12 % H.

Berechnet für						Gefunden:	
$C_6H_9(C_7H_5O)_3O_6$:			$C_6H_8(C_7H_5O)_4O_6$:			1.	2.
C_{27}	324	65,85	C_{34}	408	68,45	66,70	66,72
H_{24}	24	4,88	H_{28}	28	4,69	5,04	5,12
O_9	144	29,27	O_{10}	160	26,85		
	492	100,00		596	100,00		

Nach dieser Zusammenstellung liegt die procentische Zusammensetzung des Estergemenges zwischen dem Tri- und dem 4-Benzoat.

Aus 16 gr. des Produktes wurde durch die oben geschilderte Aetherbehandlung 9 gr. des noch nicht völlig reinen 5-Benzoats gewonnen, neben 5,6 gr. eines Gemenges von unvollständig benzoylirten Estern.

Bei weiterer Verdünnung der Traubenzuckerlösung, welche benzoylirt wurde, erhielt man ein Gemenge von Benzoësäureestern, deren Zusammensetzung einem 4-Benzoat entsprach. Bei der Benzoylirung von einer Lösung, welche 10 gr. Traubenzucker auf 1,5 Liter Wasser enthielt, zeigte das völlig ausgewaschene Reaktionsprodukt folgende Zusammensetzung:

1. 0,2033 gr. Substanz gaben:
   0,5045 gr. CO_2 = 68,01 % C,
   0,0872 gr. H_2O = 4,78 % H.
2. 0,1925 gr. Substanz gaben:
   0,4800 gr. CO_2 = 68,00 % C,
   0,0805 gr. H_2O = 4,64 % H.

Berechnet für								
$C_6H_9(C_7H_5O)_3O_6$:			$C_6H_8(C_7H_5O)_4O_6$:			$C_6H_7(C_7H_5O)_5O_6$:		
C_{27}	324	65,85	C_{34}	408	68,45	C_{41}	492	70,28
H_{24}	24	4,88	H_{28}	28	4,69	H_{32}	32	4,57
O_9	144	29,27	O_{10}	160	26,86	O_{11}	176	25,15
	492	100,00		596	100,00		700	100,00

Gefunden:	
1.	2.
68,01	68,00
4,78	4,64

Die Benzoylirung einer stark verdünnten Lösung ergibt somit, wie Baumann angegeben hat, ein Gemenge, dessen Zusammensetzung dem 4-Benzoat am nächsten kommt. Aus

dem normalen Harn vom Menschen hat Wedenski[1]) bei der Benzoylirung ein Produkt von gleichem Procentgehalt bekommen, und nachgewiesen, dass in demselben Ester des Traubenzuckers neben solchen eines dem Dextrin (oder Glykogen) ähnlichen Körpers vorhanden sind.

Verseifung der Pentabenzoyldextrose.

Die 5-Benzoyldextrose stellt eine sehr beständige Verbindung dar, welche von Wasser und verdünnten Säuren gar nicht, und durch Alkalien nur sehr langsam angegriffen wird.

2 gr. des 5-Benzoats wurden 8 Stunden lang mit 10% Schwefelsäure gekocht, ohne dass eine Spaltung bemerkbar wurde.

Concentrirte Salpetersäure löst das Benzoat auf; beim Verdünnen mit Wasser wird, wie später beschrieben wird, eine minder benzoylirte Dextrose abgeschieden. — Concentrirte Schwefelsäure löst ebenfalls den Ester in der Kälte auf, und beim Verdünnen mit Wasser wird auch wieder ein pulveriger Körper gefällt; im Filtrat lässt sich Benzoësäure nachweisen; Schwefelsäure scheint also auch wie concentrirte Salpetersäure zu wirken; jedoch wurde letzterer Fall keiner genaueren Untersuchung unterworfen.

Die Alkalien wirken viel energischer auf 5-Benzoyldextrose ein als die Säuren. — Durch blosses Stehen mit verdünnter Kalilauge ist der Beginn der Verseifung nach circa 6 Stunden bemerkbar; allein dieser Process geht nicht zu Ende, selbst nach sehr langem Stehen.

Verdünnte Natronlauge (8%) wirkt, beim blossen Stehen mit 5-Benzoyldextrose, nicht ein. Wird aber auf 100° erwärmt, so fängt binnen 10 Minuten die Flüssigkeit an sich gelb zu färben. Es werden reichliche Mengen benzoësaures Natron gebildet, welche gut entfernt werden können. Aber auch hier ist die Verseifung, auch nach langem Kochen, ganz unvollständig; und wie schwierig dieser Process stattfindet, geht

[1]) Zeitschr. für phys. Chemie, 13, S. 122.

daraus hervor, dass man in der Flüssigkeit zu keiner Zeit Zucker nachweisen kann, weil der Zucker durch die Alkalien ebenso rasch verändert wird, als er abgespalten wird.

Eine glatte Verseifung bewirkt dagegen eine weingeistige Lösung von Natriumäthylat. — Hierbei findet in der Kälte vollständige Spaltung des Esters statt, so zwar, dass dabei der Traubenzucker keine weitergehenden Zersetzungen erleidet; und man kann nachher in der Flüssigkeit den Traubenzucker durch alle seine Reaktionen scharf erkennen.

Zur Ausführung dieses Versuches wurden 5 gr. 5-Benzoat mit ungefähr 50 cbcm. Weingeist zerrieben, und mit 10 gr. Natriumäthylat, in 100 cbcm. Weingeist gelöst, versetzt. Die Flüssigkeit färbt sich dabei nur gering. Nach einigen Minuten ist das Benzoat völlig gelöst; bei Zusatz von Wasser trübt sich die Lösnng nicht, ein Beweis dafür, dass kein unverändertes 5-Benzoat mehr vorhanden ist. Es wird nun die zur Bildung von primärem Natriumsulfat nöthige Menge Schwefelsäure zugefügt, mit Wasser verdünnt, und mit Aether 4- bis 5mal geschüttelt, um die abgespaltene Benzoësäure zu entfernen. — Das Filtrat wird sodann mit Bariumcarbonat versetzt, bis die Reaction eben noch ganz schwach sauer ist. — Die abfiltrirte Lösung wurde nun eingedampft, und mit dem 6fachen Volum Alkohol extrahirt; nachdem der Alkohol verdunstet war, wurde die zurückbleibende Masse in Wasser gelöst. — Diese Zuckerlösung zeigt sehr starke Reduktion Fehling'scher Lösung; sie gibt auch sehr intensive Furfurolreaktion. Beim Erwärmen mit essigsaurem Phenylhydrazin entsteht in kurzer Zeit das charakteristische Phenylglykosazon.

Die im Vacuum concentrirte 36 cbcm. starke Lösung zeigte deutliche Rechtsdrehung. Diese betrug 48 Minuten, während die Theorie für eine Traubenzuckerlösung derselben Concentration 50′ verlangen würde.

Mit Bierhefe gährt diese Zuckerlösung ebenso leicht wie eine Lösung von demselben Zuckergehalt.

Man sieht hieraus, dass diese Behandlung des 5-Benzoyltraubenzuckers mit Natriumäthylat es erlaubt, ohne merkbare

Verluste den Traubenzucker aus dem Ester wieder zu gewinnen, was für den Nachweis von Zucker im Harn und andere Flüssigkeiten von Wichtigkeit ist.

Einwirkung von rauchender Salpetersäure auf 5-Benzoyldextrose.

Verdünnte Säuren verseifen, wie oben erwähnt, auch beim Kochen die 5-Benzoyldextrose nicht. — Die Einwirkung der concentrirten Salpetersäure könnte sich äussern:

1. als Oxydation, indem die Aldehydgruppe in Carboxyl verwandelt worden wäre;

2. durch Abspaltung von Benzoësäure;

3. durch Abspaltung von Benzoësäure und Bildung eines gemischten Esters.

Da die Benzoësäure nur schwer nitrirt wird, so konnte von vornherein davon abgesehen werden, dass Nitrobenzoylderivate sich gebildet hätten. — Ausserdem konnte kein Stickstoff in dem Reaktionsprodukte nachgewiesen werden.

Die zweite Möglichkeit hat der Versuch allein bestätigt. Die Einwirkung der rauchenden Salpetersäure besteht lediglich in partieller Verseifung des 5-Benzoats. Es zeigt sich also, dass die 5-Benzoyldextrose gegenüber rauchender Salpetersäure sehr beständig ist, und dass der Traubenzucker durch die eingetretenen Benzoylreste vor der Oxydation vollständig geschützt wird. — Der Versuch wurde in folgender Weise ausgeführt: 1 gr. 5-Benzoyldextrose wurde mit ebensoviel rauchender Salpetersäure versetzt, bis sie sich eben löst. Gelindes Erwärmen erleichtert das Auflösen. Nachdem die Flüssigkeit klar geworden ist, wird sie in dünnem Strahle, und unter beständigem Umrühren in kaltes Wasser gegossen. Es scheidet sich eine dickflüssige Masse ab, welche nach kurzer Zeit pulverig und undeutlich krystallinisch wird. Diese Substanz wurde sorgfältig ausgewaschen; sie stellt ein weisses Pulver dar, welches in Wasser unlöslich ist, in allen anderen gewöhnlichen Lösungsmitteln dagegen sich leicht auflöst. — Die Reinigung geschieht in der Weise, dass das Pulver in

Alkohol gelöst, und mit Wasser gefällt wird. Da aber bei dieser Behandlung die Flüssigkeit milchig wird, und sich nicht mehr filtriren lässt, so werden zum Wasser einige Tropfen einer Mineralsäure zugegeben. Diese bewirkt, dass in kurzer Zeit der Körper wieder pulverig abgeschieden und leicht filtrirbar wird. — Die Analyse der über Schwefelsäure im Vacuum getrockneten Substanz ergab folgende procentische Zusammensetzung:

0,1871 gr. Substanz gaben:

0,4565 gr. CO_2 = 66,54% C,
0,0810 gr. H_2O = 4,81% H.

	Berechnet für $C_6H_9(C_7H_5O)_3O_6$:		Gefunden:
C_{27}	324	65,85	66,54
H_{24}	24	4,88	4,81
O_9	144	29,27	
	492	100.00	

Die durch Behandlung von 5-Benzoyldextrose mit concentrirter Salpetersäure erhaltene Substanz würde demnach ein Estergemenge darstellen, welches einer 3-Benzoyldextrose am nächsten kommt.

Weitere Benzoate der Dextrose.

Es ist früher bemerkt worden, dass das frisch bereitete Produkt der Einwirkung von Benzoylchlorid auf Traubenzucker in Aether leicht löslich ist. — Aus dieser Lösung krystallisirt beim Stehen, nach einiger Zeit, das noch nicht vollkommen reine 5-Benzoat aus. In der ätherischen Lösung bleibt ein Gemenge von Estern, welche eine geringere Anzahl von Benzoylgruppen enthalten. Es war von Interesse, die Zusammensetzung dieses Gemenges zu kennen, und insbesondere zu erfahren, ob unter diesen Estern auch wesentliche Mengen von Mono- und Dibenzoat des Traubenzuckers vorkommen. — Meine Versuche haben gezeigt, dass dieses nicht der Fall ist.

Die ätherische Lösung hinterlässt beim Verdunsten des Aethers eine farblose, klebrige Masse, welche in Alkohol, Aether und Eisessig sehr leicht löslich ist. Dieser Körper

wurde bei 80° getrocknet; bei dieser Temperatur schmilzt er ohne Zersetzung; nach dem Erkalten wurde er analysirt:

0,2371 gr. Substanz gaben:

0,5680 gr. CO_2 = 65,33% C,
0,1142 gr. H_2O = 5,35% H.

	Berechnet für $C_6H_9(C_7H_5O)_3O_6$:		Gefunden:
C_{27}	324	65,85	65,33
H_{24}	24	4,88	5,35
O_2	144	29,27	
	492	100,00	

Der erhaltene Körper stellt demnach ein Estergemenge dar, welches der 3-Benzoyldextrose sehr nahe kommt.

Durch Kochen mit Säuren wird dieses Gemenge etwas verseift. — Alkalien wirken wie auf 5-Benzoyldextrose ein, aber etwas rascher. — Auch hier wird der Zucker verändert, so dass er nicht mehr nachweisbar ist.

Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf das Estergemenge.

In dem soeben erwähnten Produkte liegt ein Estergemenge vor, aus welchem man durch Behandlung mit Essigsäureanhydrid in reichlicher Menge eine krystallisirte Verbindung abscheiden kann.

Lässt man Essigsäureanhydrid auf dieses Estergemenge einwirken, so löst es sich nach kurzer Zeit schon in der Kälte auf. Die in einer Röhre eingeschlossene Lösung wird mehrere Stunden bei 100° erwärmt. Nach dem Erkalten erstarrt die Flüssigkeit zu einer in schönen Nadeln krystallisirenden Verbindung. Die erhaltene Krystallmasse wird abgesaugt, ausgewaschen und im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet. — Die Substanz löst sich ziemlich leicht in Alkohol und Eisessig; bisweilen erhält man aus der alkoholischen Lösung die erwähnten Nadeln. Bei 125° fängt der Körper an weich zu werden; bei 141° ist Schmelzung eingetreten. Wird die Mutterlauge mit Wasser versetzt, so scheidet sich eine pulverige Masse derselben procentischen Zusammensetzung aus.

Analyse der aus Essigsäureanhydrid gewonnenen Krystalle:

1. 0,2089 gr. Substanz gaben:

0,5247 gr. CO_2 = 68,50 % C,
0,1003 gr. H_2O = 5,32 % H.

Analyse der mit Wasser gefällten Substanz:

2. 0,2073 gr. gaben:

0,5204 gr. CO_2 = 68,46 % C,
0,0916 gr. H_2O = 4,90 % H.

Berechnet für $C_6H_8(C_7H_5O)_4O_6$:			Gefunden:	
			1.	2.
C_{34}	408	68,45	68,50	68,46
H_{28}	28	4,69	5,32	4,90
O_{10}	160	26,85		
	596	99,99		

Auf diesem Wege gelingt es also, zu einem wirklichen 4-Benzoat des Traubenzuckers zu gelangen.

Dieses ist in Aether etwas löslich; 5-Benzoat ist dagegen in Aether unlöslich.

Wie aus dem Vorstehenden ersichtlich ist, besteht das Reaktionsprodukt bei der oben geschilderten Benzoylirung des Traubenzuckers aus einem Gemenge von Tetra- und Pentabenzoat, mit einem dritten Ester. Letzteren habe ich nur einmal in nahezu reinem Zustande erhalten, in Form von langen sammtartigen Nadeln, welche aus einer Auflösung des Estergemenges in Alkohol auskrystallisirt ist. Dieser Körper, den ich nur in geringer Ausbeute bekam, ist in Alkohol und Benzol ziemlich leicht löslich; er erweicht bei 80° und schmilzt bei höherer Temperatur. — Diese schön krystallisirte Substanz besass die Zusammensetzung eines 3-Benzoats der Dextrose:

0,1890 gr. Substanz gaben:

0,4604 gr. CO_2 = 66,44 % C,
0,0830 gr. H_2O = 4,89 % H.

Berechnet für $C_6H_9(C_7H_5O)_3O_6$:			Gefunden:
C_{27}	324	65,85	66,44
H_{24}	24	4,88	4,89
O_9	144	29,27	
	492	100,00	

Allein die Isolirung dieses Körpers ist mit grösseren Schwierigkeiten verbunden. Während das 5-Benzoat nach einer der von mir gegebenen Vorschriften oder nach dem Verfahren von Skraup leicht erhalten werden kann, und auch die Darstellung des Tetrabenzoats keiner wesentlichen Schwierigkeit begegnet, lässt sich eine bestimmte Vorschrift für die Abscheidung des 3-Benzoats nicht geben. Ich habe wiederholt versucht, diese Substanz bei anderen Darstellungen auch krystallisirt zu erhalten, ohne dabei zu einem günstigen Resultate zu gelangen.

Bei der Untersuchung der vom Tetra- und Pentabenzoat übrig gebliebenen Mutterlaugen hat sich indessen gezeigt, dass das Mono- und Dibenzoat des Traubenzuckers bei der Benzoylirung desselben entweder gar nicht, oder in nur äusserst geringen Mengen gebildet werden. Aehnliches hat Dietz[1]) im hiesigen Laboratorium bei dem Glycerin gefunden. Man erhält dabei ein Gemenge von 3- und 2-Benzoylglycerin, in welchem das 3-Benzoat der Hauptbestandtheil ist, wenn die Benzoylirung in verdünnten Lösungen stattfindet.

Weitere Benzoate der Kohlenhydrate.

Ich habe ausser den Benzoylverbindungen des Traubenzuckers noch eine Reihe von Kohlenhydraten der früher geschilderten Benzoylirung unterworfen. Die dabei erzielten Resultate stehen im Wesentlichen in guter Uebereinstimmung mit den von Skraup gemachten Erfahrungen. Allein, nachdem letztere in der öfters erwähnten Publikation Skraup's vorliegen, ist die Mittheilung der von mir dargestellten Versuche in dieser Richtung beinahe überflüssig geworden. Ich beschränke mich desshalb im Folgenden darauf, einige Punkte hervorzuheben, bei welchen Abweichungen meiner Resultate von denjenigen Skraup's sich ergeben haben, oder wo meine Versuche diejenigen von Skraup ergänzen. Skraup hat gefunden, dass die Galaktose sich verhält wie der Traubenzucker; dass abweichend davon die Lävulose nicht ein 5-

[1]) Zeitschr. für phys. Chemie, 11, S. 472.

Benzoat, sondern ein 4-Benzoat ergibt. — Bei der Behandlung der Saccharose fand Skraup, dass der Rohrzucker, in Uebereinstimmung mit den Beobachtungen Baumann's[1]), ein 6-Benzoat liefert; — dass der Milchzucker sich ebenso verhält; — dass die Maltose endlich ein 5- und ein 6-Benzoat liefert. — Skraup hat immer versucht, die an Benzoylgruppen reichste Verbindung aus dem Estergemenge zu isoliren. Ich habe ähnlich wie es beim Traubenzucker geschah, stets auch die Zusammensetzung des noch nicht gereinigten Gemenges, wie es bei der Benzoylirung unmittelbar entsteht, ermittelt.

Lävulose. Dabei ergab sich für das Produkt aus der Lävulose eine Zusammensetzung, welche derjenigen eines 3-Benzoats am nächsten kommt:

0,1947 gr. Substanz gaben:

0,4660 gr. CO_2 = 65,27 % C,
0,0847 gr. H_2O = 4,88 % H.

	Berechnet für $C_6H_9(C_7H_5O)_3O_6$:		Gefunden:
C_{27}	324	65,85	65,27
H_{24}	24	4,88	4,88
O_9	144	29,27	
	492	100,00	

Es zeigt sich somit schon in dem Rohprodukt ein bedeutender Unterschied der Zusammensetzung im Vergleich mit der aus dem Traubenzucker gewonnenen Substanz.

Saccharose. Bei der Benzoylirung der Saccharosen bin ich denselben Schwierigkeiten begegnet, welche Skraup gefunden hat. Diese Körper lassen sich durch Umkrystallisiren aus Lösungsmitteln nicht oder sehr schwer reinigen. Die Benzoylverbindungen des Rohrzuckers, so oft man sie in Weingeist löst, werden daraus gefällt, als dicke ölige Substanz, ohne irgend eine Neigung zur Krystallisation. — Die Behandlung mit Essigsäureanhydrid führt zu keinem besseren Resultate. Unzweifelhaft liegt auch hier nicht eine reine Verbindung vor, sondern ein Gemenge von Estern, deren Trennung

[1]) Loco citato.

bis jetzt nicht geglückt ist. Die Zusammensetzung dieses Gemenges ist dementsprechend bei verschiedenen Benzoylirungen nicht ganz constant. Während Baumann aus verdünnten Lösungen fand, dass das unmittelbare Produkt aus Rohrzucker einem 6-Benzoat entsprach, und Skraup auch bei der mehrfach gereinigten Substanz dieselbe Zusammensetzung fand, habe ich beobachtet, dass eine geringere Zahl von Benzoylgruppen vom Rohrzucker aufgenommen wird, wenn man eine ziemlich concentrirte Lösung (circa 10%) der Benzoylirung unterwirft, woraus zu erschliessen ist, dass auch hier die Concentration der Lösung einen merklichen Einfluss auf die Zusammensetzung des Gemenges ausübt.

10 gr. Rohrzucker wurden in 100 cbcm. Wasser gelöst, und mit 40 gr. Benzoylchlorid und 400 cbcm. 10% Natronlauge versetzt. Das Ganze wurde geschüttelt unter Abkühlung, bis der Geruch nach Benzoylchlorid verschwunden war. — Das Reaktionsprodukt ist in Alkohol, Aether, Eisessig, Essigsäureanhydrid sehr leicht löslich, in Benzol aber schwer löslich. Zur weiteren Reinigung des Estergemenges wurde dasselbe in Alkohol gelöst, und mit angesäuertem Wasser als weisses, krystallinisches Pulver gefällt. — Wie bei nahezu allen diesen Benzoësäureestern der Kohlenhydrate, ist auch hier kein scharfer Schmelzpunkt zu beobachten. — Bei circa 50° erweicht der Körper; vollständige Schmelzung tritt erst bei 106° ein. — Bei der Elementaranalyse von Benzoylsaccharose wurden folgende Resultate gefunden:

0,2459 gr. Substanz gaben:

0,5900 gr. CO_2 = 65,39% C,
0,1164 gr. H_2O = 5,26% H.

Berechnet für $C_{12}H_{17}(C_7H_5O)_5O_{11}$:			Gefunden:
C_{47}	564	65,43	65,39
H_{42}	42	4,87	5,26
O_{16}	256	29,70	
	862	100,00	

Lactose. Beim Milchzucker hat Skraup ein Hexabenzoat erhalten, welches nach öfterem Umkrystallisiren bei 130—136° schmolz.

Ich habe bei zwei Darstellungen, bei welchen in einem Falle Kalilauge, im andern Falle Natronlauge zur Anwendung gelangte, Substanzen erzielt, deren Zusammensetzung höher als die eines 6-Benzoats gefunden wurde; woraus geschlossen werden muss, dass neben dem 6-Benzoat ein 7- oder 8-Benzoat dem Reaktionsprodukte beigemengt ist. Die analysirten Produkte wurden, wie das bei der Benzoylsaccharose geschah, gereinigt. Sie stellen weisse, krystallinische, pulverige Massen dar, welche in Wasser unlöslich, in Alkohol, Aether, Eisessig und Aceton aber sehr leicht löslich sind.

Die Analyse der bei Anwendung von Kalilauge dargestellten Benzoyllactose ergab folgende Werthe:

1. 0,2335 gr. Substanz gaben:

0,5823 gr. CO_2 = 68,04 % C,
0,1102 gr. H_2O = 5,24 % H.

2. Bei Anwendung von Natronlauge:

0,1979 gr. gaben:

0,4893 gr. CO_2 = 67,43 % C,
0,0882 gr. H_2O = 4,95 % H.

	Berechnet für					Gefunden:	
$C_{12}H_{16}(C_7H_5O)_6O_{11}$:			$C_{12}H_{15}(C_7H_5O)_7O_{11}$:			1.	2.
C_{54}	648	67,08	C_{61}	732	68,41	68,04	67,43
H_{46}	46	4,76	H_{50}	50	4,67	5,24	4,95
O_{17}	272	28,16	O_{18}	288	26,92		
	966	100,00		1070	100,00		

Maltose. Die Zusammensetzung der von mir dargestellten Benzoylverbindungen der Maltose steht ganz in Uebereinstimmung mit den Angaben Skraup's, welcher die Bildung eines Hexa- und Pentaäthers constatirt hat. Ich fand bei meiner Darstellung, dass schon ohne weitere Reinigung das Produkt der Benzoylirung der Zusammensetzung des 6-Benzoats ganz nahe kommt.

0,2163 gr. Substanz gaben:

0,5284 gr. CO_2 = 66,67 % C,
0,1016 gr. H_2O = 5,21 % H.

Berechnet für $C_{12}H_{16}(C_7H_5O)_6O_{11}$:			Gefunden:
C_{54}	648	67,08	66,67
H_{46}	46	4,76	5,21
O_{17}	272	28,16	
	966	100,00	

Die Verseifung der Ester der Kohlenhydrate aus der Gruppe der Saccharosen erfolgt unter ganz ähnlichen Bedingungen, wie bei den Glykosen angegeben ist. Als ein Unterschied ist hier nur zu bemerken, dass die Benzoylverbindungen der Saccharosen leichter Benzoësäure abspalten als die Glykosen. Man bemerkt besonders bei der Darstellung der Benzoësäureester des Rohrzuckers bei den Versuchen der Reinigung des Produktes, dass schon bei wiederholter Einwirkung von Wasser freie Benzoësäure in dem Estergemenge auftritt.

Auch die Einwirkung von rauchender Salpetersäure erfolgt in derselben Weise, wie bei den Benzoylverbindungen der Dextrosen. Es findet nämlich partielle Verseifung statt, indem ein Theil der Benzoylgruppen abgespalten wird, und minder benzoylirte Saccharosen gebildet werden.

So zeigt z. B., wenn man obengenannte Benzoyllactose, nach dem Behandeln mit concentrirter Salpetersäure, diese folgende Zusammensetzung:

0,1633 gr. Substanz gaben:
0,3866 gr. CO_2 = 64,56 % C,
0,0826 gr. H_2O = 5,01 % H.

Berechnet für $C_{12}H_{18}(C_7H_5O)_4O_{11}$:			$C_{12}H_{17}(C_7H_5O)_5O_{11}$:			Gefunden:
C_{40}	480	63,32	C_{47}	564	65,43	64,56
H_{38}	38	5,01	H_{42}	42	4,87	5,01
O_{15}	240	31,67	O_{16}	256	29,70	
	758	100,00		862	100,00	

Benzoyldextrine. Skraup hat die Dextrine der Benzoylirung nicht unterworfen. Von den verschiedenen bekannten Dextrinen habe ich zwei in Untersuchung genommen: die sogenannten Amylo- und Erythrodextrine.

Amylodextrin wird durch Jod anfangs blau, zuletzt aber purpurroth gefärbt. Es ist in kochendem Wasser löslich, wird aber durch Ausfrieren aus der Lösung wieder gefällt.

Das Erythrodextrin wird durch Jod nur roth gefärbt. Es ist in heissem Wasser ebenfalls löslich, wird aber durch Ausfrieren nicht wieder abgeschieden.

Die Benzoylverbindungen dieser beiden Dextrine wurden nach derselben Methode dargestellt, wie diejenigen der Glykosen und Saccharosen. — Die Reaktionen liefern in beiden Fällen amorphe Massen, welche allmälig unter Wasser erhärten. Dieselben sind in Wasser unlöslich, lösen sich aber in Alkohol, Aether, Eisessig und Aceton. — Die Reinigung geschah in der Weise, dass die erhaltenen Substanzen in Weingeist gelöst wurden, und mit angesäuertem Wasser daraus als pulverige Massen gefällt wurden.

Benzoylamylodextrin erweicht bei 150° und ist bei 170° geschmolzen. Die Elementaranalyse des Estergemenges ergab folgende Resultate:

1. 0,2390 gr. Substanz gaben:
   0,5452 gr. CO_2 = 62,21% C.
   0,1165 gr. H_2O = 5,42% H.

Benzoylerythrodextrin ist etwas schwerer löslich in Alkohol als Benzoylamylodextrin. Es schmilzt zwischen 95—142°. — Auch ist die procentische Zusammensetzung eine verschiedene. Während Benzoylamylodextrin zwischen einem Mono- und Dibenzoat liegt, so besteht das Estergemenge von Benzoylerythrodextrin aus höher benzoylirten Verbindungen.

2. 0,2140 gr. Benzoylerythrodextrin gaben:
   0,5181 gr. CO_2 = 66,02% C.
   0,1025 gr. H_2O = 5,32% H.

	Berechnet für								Gefunden:	
$C_6H_9(C_7H_5O)O_5$[1]):			$C_6H_8(C_7H_5O)_2O_5$:			$C_6H_7(C_7H_5O)_3O_5$:			1.	2.
C_{13}	156	58,64	C_{20}	240	64,86	C_{27}	324	68,35	62,21	66,02
H_{14}	14	5,26	H_{18}	18	4,86	H_{22}	22	4,64	5,42	5,32
O_6	96	36,10	O_7	112	30,28	O_8	128	27,01		
	266	100,00		370	100,00		474	100,00		

[1]) Der Einfachheit halber habe ich die Zusammensetzung der Benzoyldextrine nach der Formel $C_6H_{10}O_5$ berechnet.

Benzoylglykogen. Ein Benzoylglykogen ist von Wedenski[1]) schon dargestellt und beschrieben worden. Die Zusammensetzung dieser Verbindung, welche gleichfalls nach der Baumann'schen Methode erhalten worden ist, stimmt ganz überein mit der Benzoylverbindung, welche ich aus dem Erythrodextrin gewonnen habe.

Benzoylerythrodextrin:	Benzoylglykogen (Wedenski):
66,02% C,	65,99% C,
5,32% H.	5,45% H.

Charakteristisch für die Benzoësäureester des Dextrins und des Glykogens ist ihre leichte Verseifbarkeit bei Gegenwart verdünnter Alkalien. Durch blosses Stehen mit 10% Natronlauge werden sie in kurzer Zeit vollständig verseift. Auch in Berührung mit Wasser findet fortwährende Abspaltung von Benzoësäure statt.

Die bis jetzt gewonnenen Resultate lassen sich in folgende Sätze zusammenfassen:

1. Alle Kohlenhydrate geben bei der Behandlung mit Benzoylchlorid, nach dem Baumann'schen Verfahren, Benzoësäureester.

2. Bei der Darstellung solcher Benzoylverbindungen entstehen keine einheitlichen Substanzen, sondern Gemenge von höher und niedriger benzoylirten Körpern. Diese Gemenge lassen sich meistens nicht trennen, wesshalb auch ein scharfer Schmelzpunkt nur in wenigen Fällen beobachtet wurde.

3. Verdünnte Lösungen geben bei der Benzoylirung ein Estergemenge von höherem C-Gehalt, als concentrirte Lösungen.

4. Dextrose und Galaktose werden, wie Skraup zuerst gefunden hat, vollständig benzoylirt. — Bei den anderen Kohlenhydraten bleiben eine oder mehrere Hydroxylgruppen dem Benzoylrest unzugänglich.

[1]) Zeitschr. für phys. Chemie, XIII, S. 125.

5. Alle Benzoësäureester der Kohlenhydrate werden durch Behandlung mit rauchender Salpetersäure partiell verseift.

6. Bei der Verseifung durch Alkalien zeigen die Benzoate der Glykosen die grösste Beständigkeit; — etwas weniger beständig erweisen sich die benzoylirten Saccharosen; — sehr leicht verseifbar sind die Benzoyldextrine.

Zweiter Theil.

Ueber die Benzoylverbindungen des Glykosamins und des dem Glykosamin entsprechenden Kohlenhydrats.

Die erste und am längsten bekannte stickstoffhaltige Verbindung eines Kohlenhydrates stellt das Glykosamin dar, welches Ledderhose[1]) als ein Spaltungsprodukt des Chitins entdeckt und eingehend untersucht hat. — Ausser dem salzsauren Salze dieser basischen Verbindung kennt man noch das bromwasserstoffsaure Salz, welches Tiemann[2]) dargestellt hat, durch Einwirkung von Bromwasserstoff auf Chitin.

Ledderhose und Tiemann haben bemerkt, dass man andere Salze des Glykosamins, durch Umsetzung aus dem salzsauren Salze, gar nicht, oder doch mit sehr schlechter Ausbeute darstellen kann. Auch ist es bis jetzt nicht gelungen, das freie Glykosamin in reinem Zustande zu isoliren; desshalb ist es von Wichtigkeit, dass es mit Hülfe der früher geschilderten Benzoylirungsmethode gelungen ist, Verbindungen des freien Glykosamins darzustellen. Eine solche Verbindung hat Baumann[3]) beschrieben, es wird noch eine andere in dieser Arbeit angeführt werden.

Ledderhose hat das Glykosamin betrachtet als eine Glykose, in welcher eine Hydroxylgruppe durch NH_2 substituirt

[1]) Zeitschr. für phys. Chemie, II, S. 213; IV, S. 139.
[2]) Ber. der deutsch. chem. Ges., 19, S. 51.
[3]) Ber. der deutsch. chem. Ges., 19, S. 3220.

ist, also als einen Amidotraubenzucker. Indess gelang es ihm nicht, einen direkten Beweis für diese Anschauung zu erbringen.

Sehr wichtige Anhaltspunkte für die Beantwortung dieser Frage ergaben die schönen Untersuchungen von Tiemann[1]) über Abkömmlinge des Glykosamins. — Tiemann zeigte:

1. Dass bei der Oxydation des Glykosamins mit Salpetersäure ein Isomeres von Zuckersäure gebildet wird, welches bis jetzt aus keiner andern Substanz gewonnen wurde. Er nannte dementsprechend diesen Körper Isozuckersäure.

2. Eine weitere wichtige Beobachtung Tiemann's zeigte, dass bei langdauernder Einwirkung von Phenylhydrazin auf Glykosamin dasselbe Osazon gebildet wird, welches E. Fischer aus der Dextrose und Lävulose erhalten hat.

3. Wie schon Ledderhose gefunden hat, bestätigte Tiemann, dass man durch Einwirkung von salpetriger Säure den Stickstoff im Glykosamin abspalten kann, und somit die NH_2-Gruppe durch OH in gewöhnlicher Weise ersetzen.

Es ist aber Tiemann, sowie Ledderhose nicht gelungen, den gebildeten Zucker in reinem Zustande zu gewinnen, weil er eine leicht veränderliche Substanz darstellt. Beide geben an, dass die Gährungsversuche mit dem allerdings nicht vollständig isolirten Produkte zu keinem positiven Ergebniss führen.

Aus dem bisher Festgestellten geht mit einiger Sicherheit hervor, dass in dem Glykosamin ein anderer Kohlenhydratcomplex vorliegt, als im Traubenzucker und den andern bis jetzt bekannten Glykosen.

Mit Glykosamin ist isomer das von E. Fischer[2]) dargestellte Isoglykosamin, welches er durch Reduction von Phenylglykosazon mit Zinkstaub und Eisessig gewann. Mit Phenylhydrazin wird das Phenylglykosazon regenerirt. Durch Ersetzen von NH_2 gegen OH entsteht Lävulose. E. Fischer

[1]) Ber. der deutsch. chem. Ges., 17, S. 241; 19, S. 51; Tiemann und Haarmann, dito, 19, S. 1257.

[2]) Ber. der deutsch. chem. Ges., 19, S. 1921.

schreibt desshalb dem Isoglykosamin die Constitutionsformel $CH_2 — NH_2 — CO — (CHOH)_3 — CH_2OH$, welche durch das angegebene Verhalten bewiesen wird, zu. E. Fischer sagt weiter: «man könnte geneigt sein, dem isomeren Glykosamin von Ledderhose die analoge Formel: $CHO — CHNH_2 — (CHOH)_3 — CH_2OH$ zu geben, zumal die Base nach Tiemann durch Phenylhydrazin in Phenylglykosazon umgewandelt wird. So lange indessen die Ueberführung des Glykosamins in Traubenzucker nicht gelungen ist, entbehrt die Formel der thatsächlichen Begründung.»

Die im Folgenden zu beschreibenden Versuche zeigen, dass in der That diese Constitution dem Glykosamin nicht zukommt, ohne freilich die Frage in positivem Sinne zu einer bestimmten Entscheidung zu bringen.

Eine weitere Isomerie des Glykosamins bildet das α-Akrosamin[1]), welches E. Fischer aus dem α-Phenylakrosazon durch Behandeln mit Zinkstaub und Essigsäure gewann.

Ich habe zunächst, nach dem von Baumann angegebenen Verfahren, eine Quantität des 4-Benzoylglykosamins dargestellt, welches nach öfterem Umkrystallisiren aus Alkohol bei 199° schmolz.

Baumann gibt an, dass nach einmaliger Umkrystallisation aus Alkohol lange Nadeln von 4-Benzoylglykosamin, welche bei 197—198° unter Bräunung schmelzen, erhalten werden. Dabei wurde die Beobachtung gemacht, dass durch Umkrystallisation aus Eisessig der Schmelzpunkt bis auf 207° sich erhöht. Wenn aber diese höher schmelzende Substanz wieder aus Alkohol umkrystallisirt wurde, so ging ihr Schmelzpunkt wieder auf den ursprünglich beobachteten 199° zurück. — Mehrere Analysen des aus Eisessig umkrystallisirten Produktes zeigen, dass hier kein 5-Benzoat abgeschieden wird.

1. 0,2020 gr. Substanz gaben:

0,508 gr. CO_2 = 68,56 % C,
0,093 gr. H_2O = 5,09 % H.

[1]) Ber. der deutsch. chem. Ges., 20, S. 2573.

2. 0,2600 gr. gaben:

0,6475 gr. CO_2 = 67,92% C,
0,1115 gr. H_2O = 4,76% H.

Berechnet für $C_6H_9(C_7H_5O)_4NO_5$:			Gefunden:	
			1.	2.
C_{34}	408	68,57	68,56	67,92
H_{29}	29	4,87	5,09	4,76
N	14	2,35		
O_9	144	24,21		
	595	100,00		

Ueber die Eigenschaften des 4-Benzoylglykosamins ist von Baumann angegeben, dass diese Substanz in Wasser unlöslich ist; in heissem Alkohol, Benzol, Eisessig sich ziemlich leicht, noch leichter in Chloroform, und sehr schwer in Aether sich löst. In verdünnten Säuren ist dieser Körper unlöslich; er löst sich aber in concentrirten Säuren; dabei wird aber Benzoësäure abgespalten. — Ueber das Verhalten gegen concentrirte rauchende Salpetersäure wird weiter unten berichtet werden. — Das 4-Benzoylglykosamin ist demnach eine sehr beständige Verbindung; nur durch Alkalien beim Kochen tritt vollständige Zersetzung ein, indem Benzoësäure abgespalten wird und Ammoniak entweicht.

Versuch, ein 5-Benzoat des Glykosamins darzustellen.

Da im Glykosamin sicher eine NH_2-Gruppe und wahrscheinlich vier OH-Gruppen enthalten sind, so war es zunächst von Interesse, festzustellen, ob in 4-Benzoylglykosamin eine weitere Benzoylgruppe eingeführt werden kann. Zu diesem Zwecke wurde eine ganze Reihe von Versuchen unternommen, welche alle zu einem negativen Resultate führten.

Es wurde zunächst das 4-Benzoylglykosamin in Benzollösung mit Benzoylchlorid in geschlossener Röhre 6 Stunden lang im Wasserbade erhitzt. Nach dieser Zeit war starke Färbung eingetreten; beim Verdunsten des Benzols und des Benzoylchlorids hinterblieb ein schwarzes Produkt, welches Kohle, Benzoësäure und Huminsubstanzen enthielt.

Beim Erhitzen des 4-Benzoylglykosamins mit Benzoylchlorid ohne Benzolzusatz findet, bei kurzer Dauer der Einwirkung, keine Reaktion statt; d. h. man kann alsdann noch viel unverändertes 4-Benzoat nachweisen. — Erhitzt man aber mehrere Stunden mit Benzoylchlorid im geschlossenen Rohr, so findet gleichfalls eine tiefgreifende Zersetzung statt, aus deren Produkten weder unverändertes 4-Benzoylglykosamin, noch das gesuchte 5-Benzoat abgeschieden werden konnten.

Denselben Erfolg gaben Versuche, wo Benzoylchlorid durch Benzoësäureanhydrid ersetzt wurde. So oft man Eintritt einer Wirkung beobachten konnte, war auch eine weitere Zersetzung eingetreten.

Versuche, bei welchen das salzsaure Glykosamin direkt mit Benzoylchlorid, oder Benzoësäureanhydrid in geschlossenen Röhren erhitzt wurde, führten gleichfalls zu keinem Resultate. Hierbei wurde nicht einmal die Bildung des Tetrabenzoylglykosamins erzielt, so dass für die Darstellung dieser Substanz überhaupt nur der Weg der Benzoylirung in wässriger Lösung offen steht.

Versuche über die Constitution des Glykosamins.

Ledderhose[1]), Tiemann[2]) und E. Fischer[3]) nehmen an, dass in dem Glykosamin eine Aldehydgruppe enthalten sei. Da mit dem salzsauren Glykosamin Versuche zur Bildung von Produkten, welche für Aldehyde charakteristisch sind, noch nicht gemacht sind, habe ich versucht, durch Einwirkung von Blausäure und von Phenylhydrazin auf 4-Benzoylglykosamin, die Aldehydnatur des Glykosamins einer experimentellen Untersuchung zu unterwerfen.

Es gelang aber nicht, Blausäure an das benzoylirte Glykosamin anzulagern, obwohl die Methoden, welche von Kiliani[4]) für die Darstellung entsprechender Verbindungen

[1]) Loco citato.
[2]) Ber. der deutsch. chem. Ges., 17, S. 241; 19, S. 51.
[3]) dito, 20, S. 2573.
[4]) Ber. der deutsch. chem. Ges., 19, S. 767; 18, S. 3066.

aus der Dextrose und Lävulose angegeben wurden, genau befolgt worden sind. Bei niedriger Temperatur findet gar keine Einwirkung der Blausäure statt; wenn man mit dem Erhitzen bis auf 100° geht, so sieht man eine partielle Veränderung der Substanz eintreten, indem sich schwarze Produkte abscheiden. Auch in diesem Falle sind noch reichliche Mengen von 4-Benzoat unverändert.

Auch bei der Einwirkung von Phenylhydrazin bei niederer und bei höherer Temperatur erhielt man kein Hydrazon des 4-Benzoylglykosamins. — Nachdem Skraup[1]) bei dem 5-Benzoat des Traubenzuckers gleichfalls die Erfahrung gemacht hat, dass dieser Körper mit Phenylhydrazin nicht mehr in derselben Weise reagirt wie Traubenzucker selbst, kann man freilich einen bestimmten Schluss auf die Constitution des Glykosamins aus dem negativen Ergebniss der beiden letzt geschilderten Versuche kaum ziehen.

Zu einem sichereren Ergebniss führten die Versuche über die Art der Bindung der Benzoylgruppen im 4-Benzoylglykosamin. Baumann[2]) hat die Möglichkeit besprochen, dass die vier Benzoylgruppen in vier Hydroxylgruppen des Glykosamins eingetreten seien, oder dass eine derselben in der NH_2-Gruppe des Glykosamins sich befinde, und sich für die erstere Wahrscheinlichkeit ausgesprochen. Weitere Versuche in dieser Richtung haben indessen mit Bestimmtheit ergeben, dass eine der vier Benzoylgruppen in den NH_2-Rest des Glykosamins eingetreten ist.

Ledderhose[3]) und Tiemann[4]) haben gezeigt, dass Glykosamin mit grosser Leichtigkeit in wässriger Lösung mit Natriumnitrit, durch Abspaltung von Stickstoff und Substitution von NH_2 gegen OH reagirt. — Es war von Interesse, diesen Versuch bei dem 4-Benzoylglykosamin anzustellen. Zu diesem Zwecke wurde die Lösung des 4-Benzoats in

[1]) Sitzungsber. der kais. Akad. der Wiss., Wien, 98, II, b, S. 445.
[2]) Loco citato.
[3]) Loco citato.
[4]) Loco citato.

Eisessig mit einem grossen Ueberschuss von Natriumnitrit behandelt; dabei entwickeln sich Ströme von salpetriger Säure. Als nach Aufhören der Gasentwicklung mit Wasser verdünnt wurde, wurde unverändertes 4-Benzoylglykosamin abgeschieden, und die Menge des gefällten Körpers schien nicht einmal durch die Einwirkung der salpetrigen Säure verringert zu sein. Beim Umkrystallisiren aus Alkohol erhielt man wieder die langen Nadeln von 4-Benzoylglykosamin, welche auch bei 199° schmolzen, und die anderen für das 4-Benzoat charakteristischen Eigenschaften zeigten. — Es findet also gar keine Einwirkung der salpetrigen Säure auf das 4-Benzoylglykosamin statt; und schon dieser Umstand spricht dafür, dass trotz der von Baumann beobachteten Fähigkeit des 4-Benzoylglykosamins, sich mit Jodmethyl zu verbinden, eine freie NH_2-Gruppe in demselben nicht vorhanden sein kann.

Sehr bemerkenswerth ist das Verhalten der Benzoylverbindungen des Glykosamins gegen Natriumamalgam. Setzt man zu einer alkoholischen Lösung von 4-Benzoylglykosamin einige Körnchen von Natriumamalgam hinzu, so bemerkt man, dass diese in kurzer Zeit, unter geringer Gelbfärbung der Flüssigkeit, sich verflüssigen, ohne dass eine Wasserstoffentwickelung bemerkbar wird. Die geringe Löslichkeit des 4-Benzoylglykosamins in Alkohol erschwert diesen Versuch in hohem Masse. Viel besser eignen sich hierzu die nicht krystallisirten Benzoylverbindungen, welche bei der Darstellung des 4-Benzoylglykosamins neben diesem erhalten werden, und in Weingeist zum Theil sehr leicht löslich sind. Die Lösung dieser Produkte gibt mit Natriumamalgam keine Spur von Wasserstoffentwickelung, während die Reduktion unter spontaner Erwärmung verläuft. — Dieses Verhalten zeigt weder das freie Glykosamin, noch irgend einer der von mir benzoylirten Kohlehydrate; auch der aus dem Glykosamin selbst gebildete Zucker, wie weiter besprochen wird, zeigt dieses Verhalten nicht. Es ist aber seit langer Zeit bekannt, dass manche Derivate des Benzamids dadurch ausgezeichnet sind, dass sie durch Natriumamalgam leicht und rasch reducirt werden. Am längsten kennt man diese Eigenschaft bei der

Hippursäure[1]), welche bei Reduktion mit Natriumamalgam Benzylalkohol gibt. Ebenso hat Guareschi[2]) aus Benzamid mit Natriumamalgam den Benzylalkohol erhalten. — Im vorliegenden Falle spricht es ganz bestimmt dafür, dass gleichfalls ein Benzamid im 4-Benzoylglkosamin vorhanden ist.

Diesen Thatsachen gegenüber war es von besonderer Wichtigkeit, das Verhalten von Jodmethyl zu dem 4-Benzoylglykosamin genauer zu untersuchen. Wenn man das 4-Benzoylglykosamin mit Jodmethyl, wie schon Baumann angegeben hat, erwärmt, so tritt nach einiger Zeit, bei 100° eine Reaktion ein, wobei eine jodhaltige Verbindung gebildet wird. Allein dieser Körper ist so leicht zersetzlich, dass es nicht gelungen ist, ihn in reinem Zustande zu gewinnen. — Bei Versuchen, durch Krystallisation ihn von unverändertem 4-Benzoat zu trennen, wurden immer jodärmere Produkte erhalten, deren Analysen zu keinem klaren Resultate führten.

Aus dem Vorstehenden darf man somit den Schluss ziehen, dass in dem 4-Benzoylglykosamin eine Benzoylgruppe in den NH_2-Rest eingetreten ist.

Ueber die Benzoylverbindungen des aus dem Glykosamin gebildeten Zuckers.

Dass die NH_2-Gruppe im Glykosamin durch OH leicht substituirt werden kann, haben Ledderhose und Tiemann ausführlich gezeigt. E. Fischer hat ebenfalls aus dem Isoglykosamin mit Leichtigkeit reine Lävulose erhalten. — Der aus dem Glykosamin gebildete Zucker ist bis jetzt nicht krystallisirt und rein gewonnen worden. Ueber seine Eigenschaften ist nur bekannt, dass er in wässriger Lösung nach rechts dreht, dass er Fehling'sche Lösung reducirt, und dass er beim Erhitzen mit Kalilauge dieselben Spaltungsprodukte (Brenzcatechin, Protocatechusäure und Milchsäure) liefert, welche Hoppe-Seyler[3]) als charakteristische Zersetzungsprodukte der Kohlenhydrate nachgewiesen hat.

---

[1]) Herrmann, Lieb. Annalen der Chemie, 113, S. 335.
[2]) Ber. der deutsch. chem. Ges., 6, S. 1462.
[3]) Ber. der deutsch. chem. Ges., 4, S. 346.

Ledderhose und Tiemann haben beide bei Gährungsversuchen mit diesem Zucker negative Resultate gewonnen. Da die Darstellung der Benzoylverbindungen verschiedener Kohlenhydrate gewisse Unterschiede der einzelnen Kohlenhydrate erkennen liess, so war es von Interesse, die Benzoylverbindungen des Zuckers aus Glykosamin gleichfalls kennen zu lernen. Zu dem Zwecke wurde salzsaures Glykosamin in Wasser gelöst, und mit überschüssigem Natriumnitrit versetzt, bis die Stickstoffentwickelung beendigt war. Es wurde dann die Flüssigkeit stark verdünnt, und mit Benzoylchlorid und 10% Natronlauge in der gewöhnlichen Weise behandelt. — Dabei schied sich eine schwach gelblich gefärbte Masse ab, welche nach längerem Stehen unter Wasser fest wird. Das Estergemenge löst sich leicht in Alkohol, Aether, Benzol und Eisessig auf. Nachdem Versuche, diesen Körper aus Lösungsmitteln umzukrystallisiren, fehlgeschlagen hatten, wurde er dadurch gereinigt, dass er in wenig Alkohol gelöst wurde, und daraus auf Zusatz von Wasser gefällt. In trockenem Zustande stellt das Präparat ein weisses bis gelbes Pulver dar, welches bei 60° erweicht, und bei höherer Temperatur schmilzt. Aus zwei verschiedenen Darstellungen wurden die so gewonnenen Produkte analysirt:

1. Darstellung.

1. 0,3805 gr. Substanz gaben:

0,9095 gr. CO_2 = 65,19% C.
0,1675 gr. H_2O = 4,97% H.

2. 0,1995 gr. gaben:

0,4755 gr. CO_2 = 65,00% C,
0,0910 gr. H_2O = 5,05% H.

2. Darstellung.

1. 0,2725 gr. Substanz gaben:

0,6597 gr. CO_2 = 66,02% C.
0,1137 gr. H_2O = 4,63% H.

2. 0,2380 gr. gaben:

0,5805 gr. CO_2 = 66,51% C.
0,1100 gr. H_2O = 5,12% H.

Berechnet für $C_6H_9(C_7H_5O)_3O_6$:			Gefunden:			
			I.		II.	
			1.	2.	1.	2.
C_{27}	324	65,85	65,19	65,00	66,02	66,51
H_{24}	24	4,88	4,97	5,05	4,63	5,12
O_9	144	29,27				
	492	100,00				

Es zeigt sich also auch hier, dass bei verschiedenen Darstellungen die Zusammensetzung des gebildeten Produktes nicht eine constante ist.

Die Unterschiede in der Zusammensetzung der Benzoylverbindungen unseres Körpers von den bei der Benzoylirung des Traubenzuckers gefundenen Werthen lassen indessen mit Bestimmtheit erkennen, dass das aus dem Glykosamin gebildete Kohlenhydrat mit dem Traubenzucker nicht identisch ist. — Auch die Löslichkeitsverhältnisse der Benzoylverbindungen des Zuckers aus Glykosamin in Eisessig, Aether und Alkohol sind ganz verschieden von den entsprechenden Verbindungen des Traubenzuckers. — Eine grössere Aehnlichkeit im Verhalten, sowohl wie in der Zusammensetzung kommt eher den aus der Lävulose gebildeten Produkten zu.

Aus dem benzoylirten Zucker aus Glykosamin wurde noch versucht, durch die Verseifung mit Natriumäthylat in der Kälte, wie es früher bei der Spaltung der 5-Benzoyldextrose geschah, die Darstellung des Zuckers aus dem Glykosamin zu erzielen. Die weitere Verarbeitung des Benzoats wurde nach demselben Verfahren vorgenommen. Man erhielt so eine weingeistige Lösung, welche die Reaktionen eines Zuckers zeigte: Fehling'sche Lösung reducirte, und das polarisirte Licht nach rechts drehte. Allein dieser Zucker, welcher frei war von Nitriten (diese waren nämlich bei den früheren Versuchen schwer zu entfernen), zeigte in Berührung mit Hefe keine Spur einer Gährung. — Seine Lösung gab beim Erwärmen mit essigsaurem Phenylhydrazin erst nach längerer Zeit harzige Abscheidungen, aus welchen ein reines Osazon überhaupt nicht gewonnen werden konnte.

Die wässrige Lösung dieses Zuckers zeigt die schon von Tiemann beobachtete Neigung zur Zersetzung. Schon beim Erwärmen auf dem Wasserbade nimmt sie gelbe bis braune Färbung an. — Die von Udránszky beschriebene Furfurolreaktion zeigte dieser Körper schon in geringster Menge.

Durch die vorstehenden Versuche hat die Constitution dieses Zuckers nicht ermittelt werden können. Aber es ist ausser Frage gestellt worden, dass das Glykosamin als ein Abkömmling des Traubenzuckers nicht anzusehen ist. Sie ergeben somit eine weitere Bestätigung des Schlusses, welchen Tiemann aus seinen Versuchen über die Bildung der Isozuckersäure aus dem Glykosamin gezogen hat.

Dibenzoylglykosamin.

Neben dem 4-Benzoat entsteht in grösserer Menge ein Estergebilde, welche eine geringere Anzahl von Benzoylgruppen enthalten. Allein diese Körper sind, nachdem 4-Benzoylglykosamin abgetrennt ist, sehr schwer zu isoliren, und können von einander nicht getrennt werden. Sie unterscheiden sich vom 4-Benzoat durch ihre leichtere Löslichkeit in Alkohol, und ferner, wie die entsprechenden Benzoësäureester des Traubenzuckers, durch die leichte Abspaltung von Benzoësäure.

Auf einem andern Wege ist es aber gelungen, ein gut charakterisirtes 2-Benzoat zu gewinnen. Es wurde oben bemerkt, dass bei Einwirkung von concentrirten Säuren das 4-Benzoylglykosamin Benzoësäure verliert. Es gelingt nicht, eine Abspaltung von Stickstoff, oder eine Oxydation des Glykosaminbenzoates zu bewirken; die einzige Veränderung, welche dasselbe erleidet, besteht lediglich in partieller Verseifung.

Wenn man dabei genau in folgender Weise verfährt, so erhält man einen schön krystallisirenden Körper, welcher ein 2-Benzoylglykosamin darstellt: 2 gr. 4-Benzoylglykosamin werden mit schwach erwärmter rauchender Salpetersäure versetzt, so lange bis alles gelöst ist; sobald dieser Zeitpunkt

eingetreten ist, giesst man die Lösung in die 30- bis 40fache Menge kalten Wassers; dabei scheidet sich eine gelbe ölige Masse ab, welche nach kurzer Zeit in Wasser erstarrt. Diese Substanz löst sich sehr leicht in kaltem Alkohol auf. Beim Stehen dieser Lösung werden feine glänzende Nadeln abgeschieden, welche man aus heissem Alkohol umkrystallisiren kann. — Die erhaltenen Krystalle sind in Wasser unlöslich; in Aether, Alkohol und Eisessig sind sie leichter löslich als das 4-Benzoat. Der Schmelzpunkt liegt scharf bei 166°. Die Schmelzung erfolgt unter Zersetzung und starkem Aufschäumen.

1. 0,1838 gr. der Substanz gaben:

0,4178 gr. CO_2 = 61,99% C,
0,0922 gr. H_2O = 5,57% H.

2. 0,4288 gr. Substanz gaben:

0,01818 gr. N = 4,24% N.

	Berechnet für $C_6H_{11}(C_7H_5O)_2NO_5$:		Gefunden:	
			1.	2.
C_{20}	240	62,01	61,99	—
H_{21}	21	5,43	5,57	—
N	14	3,61	—	4,24
O_7	112	28,95		
	387	100,00		

Durch besondere Versuche wurde festgestellt, dass beim Erwärmen mit Natronlauge keine Spur von Salpetersäure gebildet wird; und dieser Körper verhält sich gegen rauchende Salpetersäure und salpetrige Säure ganz ebenso wie das 4-Benzoylglykosamin. Es wird in keinem Falle Stickstoff abgespalten.

Bringt man Natriumamalgam in die weingeistige Lösung des 2-Benzoats, so wird dieses Natriumamalgam flüssig, ohne dass Wasserstoffentwickelung stattfindet; es geht daraus hervor, dass auch im Dibenzoat eine der beiden Benzoylgruppen in den NH_2-Rest eingetreten ist.

Zusammenfassung der gewonnenen Resultate:

1. Wie Baumann es gezeigt hat, entsteht bei der Benzoylirung von Glykosamin ein 4-Benzoat, und ein Gemenge niedriger benzoylirter Ester.

2. Es ist nicht gelungen, ein 5-Benzoylglykosamin darzustellen.

3. Durch Einwirkung von rauchender Salpetersäure auf 4-Benzoylglykosamin entsteht ein gut krystallisirtes 2-Benzoat.

4. Der Benzoylzucker aus Glykosamin stellt ein Estergemenge dar, welches dem 3-Benzoat eines Kohlenhydrates der Traubenzuckergruppe am nächsten kommt. Dieser Benzoylzucker ist leicht verseifbar, und jedenfalls verschieden von den Benzoylverbindungen des Traubenzuckers.

5. 4-Benzoylglykosamin reagirt nicht mit Blausäure und Phenylhydrazin.

6. Die Benzoylverbindungen des Glykosamins werden von salpetriger Säure nicht angegriffen; woraus sich ergibt, dass eine Benzoylgruppe in den NH_2-Rest eingetreten ist.

7. Werden die Benzoylverbindungen des Glykosamins mit Natriumamalgam behandelt, so findet keine Wasserstoffentwickelung statt. Da diese Eigenschaft dem Benzamid und der Hippursäure zukommt, so lässt sich annehmen, dass Benzoylglykosamin die Gruppe $NH(C_6H_5CO)$ enthält.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, an dieser Stelle auch Herrn Professor Tiemann in Berlin meinen verbindlichsten Dank für die gütige Ueberlassung einer grösseren Menge reinen salzsauren Glykosamins, welches zur Ausführung der geschilderten Versuche verwendet wurde, auszusprechen.

Dritter Theil.

Ueber Benzoylverbindungen einiger Glykoside.

Nachdem festgestellt war, in welcher Art die einzelnen Kohlenhydrate bei der Benzoylirung in wässriger Lösung sich verhalten, war es von Interesse, zu ermitteln, wie sich in dieser Beziehung die Glykoside verhalten. — Baumann hat schon angegeben, dass diese in Wasser unlösliche Ester geben, bei der früher geschilderten Behandlung mit Benzoylchlorid und Natronlauge; er hat aber einzelne dieser Benzoylglykoside nicht beschrieben.

Amygdalin. Von Amygdalin sind Essigsäureester und Benzoësäureester schon dargestellt worden. Schiff hat ein Heptacetylamygdalin beschrieben, $C_{20}H_{20}(CH_3CO)_7NO_{11}$; beim Erhitzen von Amygdalin mit Benzoylchlorid auf 70—80° erhielt er ein Gemenge von 2- und 3-Benzoylamygdalin.

Eine verdünnte wässrige Lösung von Amygdalin gibt beim Schütteln mit überschüssigem Benzoylchlorid und Natronlauge alsbald reichliche Abscheidungen eines zunächst dickflüssigen Estergemenges, das beim Stehen unter Wasser erhärtet, und dann eine sehr fein krystallinische Masse darstellt. Benzoylamygdalin ist in Wasser unlöslich, löst sich aber sehr leicht in Alkohol, Aether, Eisessig, Benzol, Aceton und Chloroform. Es gelang nicht, aus dem Estergemenge einen gut krystallisirten Körper abzuscheiden; daher wurde eine Reinigung dadurch bewirkt, dass die Substanz in Alkohol gelöst wurde, und daraus mit schwach angesäuertem Wasser gefällt wurde.

Man erhält so einen undeutlich krystallinischen Körper, welcher zwischen 80—120° schmilzt.

Die Elementaranalyse obiger Substanz lieferte folgende Werthe:

1. 0,1666 gr. gaben:
   0,4054 gr. CO_2 = 66,36% C,
   0,0809 gr. H_2O = 5,32% H.
2. 0,2185 gr. gaben:
   0,5322 gr. CO_2 = 66,43% C,
   0,09990 gr. H_2O = 5,06% H.

	Berechnet für					Gefunden:	
$C_{20}H_{23}(C_7H_5O)_4NO_{11}$:			$C_{20}H_{22}(C_7H_5O)_5NO_{11}$:			1.	2.
C_{48}	576	65,97	C_{55}	660	67,55	66,36	66,43
H_{43}	43	4,92	H_{47}	47	4,81	5,32	5,06
N	14	1,60	N	14	1,43		
O_{15}	240	27,51	O_{16}	256	26,21		
	873	100,00		977	100,00		

Die Baumann'sche Methode liefert also höher benzoylirte Ester des Amygdalins, als das von Schiff angewandte Verfahren.

Wird Benzoylamygdalin mit 10% Natronlauge gekocht, so findet sehr lange keine Verseifung statt. Erst nach einigen Stunden lässt sich eine Abspaltung von Benzoësäure nachweisen. Dabei färbt sich die Flüssigkeit gar nicht.

Coniferin. Von Coniferin ist bis jetzt nur ein Ester dargestellt worden: das Tetracetconiferin[1]), beschrieben von Tiemann und Nagai, welche dasselbe erhielten durch Kochen von Coniferin mit Essigsäureanhydrid. Zur Darstellung von Benzoylconiferin verfuhr ich nach der früher beschriebenen Methode. Das gebildete Estergemenge ist zunächst dickflüssig, wird aber unter Wasser fest und pulverig. Die Reinigung geschah wie beim Benzoylamygdalin. Der gereinigte Körper stellt eine amorphe, pulverige Masse dar, welche bei 58° erweicht, und bei 80° schmilzt. Er ist leicht löslich in Alkohol, Aether, Eisessig, Benzol und Aceton.

Das Estergemenge stimmt am besten überein mit einem 3-Benzoylconiferin:

0,2046 gr. Substanz gaben:

0,5089 gr. CO_2 = 67,89% C

0,1062 gr. H_2O = 5,76% H.

	Berechnet für			Gefunden:
$C_{16}H_{19}(C_7H_5O)_3O_8$:				
C_{37}	444	67,89		67,89
H_{34}	34	5,19		5,76
O_{11}	176	26,92		
	654	100,00		

[1]) Tiemann, Nagai, Ber. der deutsch. chem. Ges., 8, S. 1140.

In der Kälte wird Benzoylconiferin von 10% Natronlauge gar nicht angegriffen. Bei 100° findet nach 10 Minuten geringe Färbung und Abspaltung von Benzoësäure statt. Nach 5—6 Stunden ist die Verseifung auf diesem Wege beendigt.

Salicin. Von Salicin sind schon eine ganze Anzahl von Estern bekannt. Ausser einer gut krystallisirten Tetracetylverbindung kennt man noch das Monobenzoylsalicin, oder Populin, welches neben Di- und Tetrabenzoylsalicin entsteht, wenn man Salicin mit Benzoësäureanhydrid zusammenschmilzt[1]). Das Monobenzoat lässt sich leicht vom Estergemenge trennen dadurch, dass es in Wasser löslich ist, und durch Kochen des Esters mit Wasser diesem entzogen wird. Im krystallisirten Zustande erhält man nur Monobenzoylsalicin; das Di- und 4-Benzoat sind in Wasser unlöslich und krystallisiren nicht. Concentrirte kalte Schwefelsäure erzeugt in Gegenwart von Monobenzoylsalicin eine amaranthrothe Färbung; mit Dibenzoylsalicin nur eine schwach rothe Färbung; mit 4-Benzoat entsteht gar keine Färbung mehr.

Das von mir in öfters beschriebener Weise dargestellte Benzoylsalicin stellt in frisch bereitetem Zustande eine weiche Masse dar, welche beim Stehen unter Wasser nur sehr langsam erhärtet, und durch Umkrystallisiren ebenso wenig wie Benzoylconiferin und Benzoylamygdalin gereinigt werden konnte. — Auch hier wurde desshalb das Produkt analysirt, welches durch Lösen des Estergemenges in Alkohol, und Fällen der Lösung mit Wasser, gewonnen worden ist. Der Körper erweicht bei 58° und schmilzt bei 90° ohne Zersetzung.

Die Elementaranalyse des Estergemenges ergab folgende Zahlen:

Angewandte Substanz: 0,1962 gr. gaben:

0,4936 gr. CO_2 = 68,61% C,
0,08998 gr. H_2O = 5,06% H.

[1]) Schiff, Lieb. Annalen der Chemie, 154, S. 5.

Berechnet für $C_{13}H_{15}(C_7H_5O)_3O_7$:			Gefunden:
C_{34}	408	68,22	68,61
H_{30}	30	5,03	5,06
O_{10}	160	26,75	
	598	100,00	

Das Estergemenge kommt also einem 3-Benzoat sehr nahe.

Bei der Untersuchung dieser Substanz wurde weiter geprüft, ob ein Monobenzoat neben den höher benzoylirten Estern gebildet war. Das war aber nicht der Fall, denn beim Auskochen mit Wasser wurde so gut wie gar nichts von der Substanz gelöst, während das Monobenzoylsalicin in heissem Wasser ziemlich leicht löslich ist. — Auch die Prüfung mit kalter Schwefelsäure ergab nur eine sehr schwache rothe Färbung, woraus gleichfalls hervorgeht, dass das Monosubstitutionsprodukt in dem Estergemenge nicht vorhanden ist.

Benzoylsalicin wird von 10% Natronlauge in der Kälte nicht angegriffen. In der Wärme bei 100° ist die Verseifung eine sehr langsame. Die Flüssigkeit wird dabei gar nicht gefärbt.

Arbutin. Man kennt bis jetzt das 5-Acetylderivat, welches Schiff[1]) bei Behandlung des Arbutins mit Essigsäureanhydrid erhielt, als eine gut krystallisirende Verbindung. — Schiff[2]) gewann auch das 5-Benzoylarbutin aus Arbutin und Benzoylchlorid, als ein in Alkohol wenig lösliches Krystallpulver.

Man kennt auch ein 5-acetylirtes Dinitroarbutin, welches bei der Einwirkung von HNO_3 auf 5-Acetylarbutin, oder von Essigsäureanhydrid auf Dinitroarbutin entsteht.

Bei der Benzoylirung des Arbutins verfuhr ich wie früher angegeben; das Reaktionsprodukt wurde in viel kochendem Alkohol gelöst; beim Erkalten scheidet sich der grösste Theil der in Lösung gegangenen Substanz in Form feiner Krystall-

[1]) Annalen der Chemie. 154, S. 246; 206, S. 165.
[2]) L. c.

nadeln, so dass man leicht diesen Körper rein erhalten kann. Diese Nadeln sind in Alkohol sehr schwer löslich, lösen sich dagegen sehr leicht auf in Aceton, Eisessig und Benzol. Nach dreimaliger Umkrystallisation aus Alkohol schmilzt der Körper zwischen 159° (Erweichung) bis 165° ohne Zersetzung.

Die Analyse zeigte, dass dieser Körper dieselbe Zusammensetzung wie das von Schiff dargestellte 5-Benzoylarbutin besitzt:

0,2483 gr. Substanz gaben:

0,6451 gr. CO_2 = 70,85% C,
0,1096 gr. H_2O = 4,90% H.

Berechnet für $C_{12}O_{11}(C_7H_5O)_5O_7$:			Gefunden:
C_{47}	564	71,21	70,85
H_{36}	36	4,54	4,90
O_{12}	192	24,25	
	792	100,00	

Da in dem Arbutin nur 5-Hydroxylgruppen enthalten sein können, so kann es auch nur ein 5-Benzoat geben, und das von Schiff erhaltene Produkt ist mit dem meinigen identisch.

5-Benzoylarbutin ist der Einwirkung von Verseifungsmitteln sehr widerstandsfähig. Die 10% Natronlauge wirkt in der Kälte gar nicht ein. Sogar bei längerem Kochen wird es schwer angegriffen. Dabei wird die Flüssigkeit gar nicht gefärbt.

Aus den Beobachtungen über Benzoylglykoside lassen sich folgende Schlussfolgerungen ziehen:

1. Die Glykoside lassen sich ebenso leicht wie die Kohlenhydrate nach der Baumann'schen Methode benzoyliren.

2. Von den vier Glykosiden, welche der Benzoylirung unterworfen wurden, erhält man eine vollständige Benzoylirung und eine ganz reine Substanz nur aus dem Arbutin. Bei Amygdalin, Coniferin und Salicin treten zwar immer eine

grössere Zahl von Benzoylgruppen ein; doch wird keine vollständige Benzoylirung erreicht, oder das vollständig benzoylirte Produkt kann durch Krystallisation von beigemengten Estern nicht getrennt werden.

3. Die Benzoylglykoside sind bei der Verseifung noch beständiger als die Benzoate der einfachen Zucker. Sie werden selbst beim Kochen mit Alkalien nur äusserst schwer angegriffen.

Vorliegende Arbeit wurde zu Freiburg i. B. im Universitäts-Laboratorium, Abth. der medicinischen Facultät, auf Veranlassung und unter Leitung des Herrn Professor Dr. E. Baumann ausgeführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, an dieser Stelle meinem hochverehrten Lehrer für die mir jederzeit freundlichst gewährte Belehrung und Unterstützung meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Freiburg i. B., im December 1889.

Druckerei der «Str. N. N.», A.-G., vorm. H. L. Kayser.